



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

DE 100 27 636 A 1

(51) Int. Cl. 7:
C 09 D 5/02

C 09 D 7/02
C 09 D 133/26
C 08 G 69/48
C 11 D 3/37
B 01 F 17/00
C 09 K 3/18
// D06M 13/00

(21) Aktenzeichen: 100 27 636.9
(22) Anmeldetag: 6. 6. 2000
(43) Offenlegungstag: 13. 12. 2001

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Boeckh, Dieter, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;
Nörenberg, Ralf, Dr., 64572 Büttelborn, DE;
Detering, Jürgen, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;
Bertleff, Werner, Dr., 68519 Viernheim, DE;
Schöpke, Holger, Dr., 69151 Neckargemünd, DE;
Leyrer, Reinhold, Dr., 67125
Dannstadt-Schauernheim, DE; Huff, Jürgen, Dr.,
67063 Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Verwendung von kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren als Zusatz zu Spül-, Pflege-, Wasch- und Reinigungsmitteln
- (57) Verwendung von kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren, deren Oberfläche durch Belegung mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt, als Zusatz zu Spül-, Pflege-, Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Spül-, Pflege-, Wasch- und Reinigungsmitteln, die die kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymere enthalten.

DE 100 27 636 A 1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren als Zusatz zu Spül-, Pflege-, Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Spül-, Pflege-, Wasch- und Reinigungsmittel, die die kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren enthalten.
- [0002] Dispersionen von Partikeln hydrophober Polymerer, insbesondere wässrige Dispersionen von synthetischen Polymeren und von Wachsen werden in der Technik dazu verwendet, um die Eigenschaften von Oberflächen zu modifizieren. Beispielsweise verwendet man wässrige Dispersionen von feinteiligen hydrophoben Polymeren als Bindemittel in Papierstreichmassen für die Beschichtung von Papier oder als Anstrichmittel. Die jeweils auf ein Substrat nach gängigen Methoden, z. B. durch Rakeln, Streichen, Tränken oder Imprägnieren aufgebrachten Dispersionen werden getrocknet. Dabei verfilmen die dispersiv verteilten Partikeln auf der jeweiligen Oberfläche zu einem zusammenhängenden Film.
- [0003] Wässrige Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Pflegeprozesse werden dagegen üblicherweise in einer stark verdünnten Flotte durchgeführt, wobei die Inhaltsstoffe der jeweils angewendeten Formulierung nicht auf dem Substrat verbleiben, sondern vielmehr mit dem Abwasser entsorgt werden. Die Modifizierung von Oberflächen mit dispergierten hydrophoben Partikeln gelingt in den vorstehend genannten Prozessen nur in gänzlich unbefriedigendem Maße. So ist beispielsweise aus der US-A-3 580 853 eine Waschmittelformulierung bekannt, die eine wasserunlösliche feinteilige Substanz wie Biozide und bestimmte kationische Polymere enthält, die die Ablagerung und Retention der Biozide auf den Oberflächen des Waschguts erhöhen.
- [0004] Aus der US-A-5 476 660 ist außerdem das Prinzip der Verwendung polymerer Retentionsmittel für kationische oder zwitterionische Dispersionen von Polystyrol oder Wachs bekannt, die in den dispergierten Teilchen einen Aktivstoff eingebettet enthalten. Diese dispergierten Teilchen werden als "Carrier Partikel" bezeichnet, weil sie auf der behandelten Oberfläche haften und dort den Aktivstoff z. B. bei der Anwendung in tensidhaltigen Formulierungen freisetzen.
- [0005] Aus der US-A-3 993 830 ist bekannt, einen nicht-permanenten Finish zur Schmutzabweisung dadurch auf ein Textilgut aufzubringen, daß man das Textilgut mit einer verdünnten wässrigen Lösung behandelt, die ein Polycarboxylat-polymer und ein wasserlösliches Salz eines mehrwertigen Metalls enthält. Als Polycarboxylatpolymer kommen vorzugsweise wasserlösliche Copolymerisate aus ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und Alkylacrylaten in Betracht. Die Mischungen werden bei der Textilwäsche im Haushalt im Spülgang der Waschmaschine eingesetzt.
- [0006] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine weitere Methode zur Modifizierung von Oberflächen zur Verfügung zu stellen.
- [0007] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren, deren Oberfläche durch Belegung mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt, als Zusatz zu Spül-, Pflege-, Wasch- und Reinigungsmitteln.
- [0008] Die kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren sind beispielsweise durch Behandlung von wässrigen Dispersionen teilchenförmiger, hydrophober Polymerer mit einer Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm mit einer wässrigen Lösung mehrwertiger Metallsalze, einer wässrigen Lösung eines kationischen Tensids oder deren Mischungen erhältlich. Dies geschieht am einfachsten in der Weise, daß man eine wässrige Dispersion von teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren mit einer Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm mit einer wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes oder eines Tensids vereinigt. Meistens mischt man die beiden Komponenten bei Raumtemperatur, kann jedoch das Mischen bei Temperaturen von z. B. 0° bis 100°C vornehmen, vorausgesetzt, daß die Dispersionen beim Erhitzen nicht koagulieren. Die Dispersionen der teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren können mit Hilfe eines anionischen Emulgators oder Schutzkolloids stabilisiert sein. Andere Dispersionen, die mit gleichem Erfolg eingesetzt werden können, sind frei von Schutzkolloiden und Emulgatoren und enthalten jedoch dafür als hydrophobe Polymere Copolymerisate, die mindestens ein anionisches Monomer einpolymerisiert enthalten. Solche Dispersionen von anionische Gruppen aufweisenden Copolymerisaten können gegebenenfalls zusätzlich einen Emulgator und/oder ein Schutzkolloid enthalten. Vorzugsweise kommen dabei anionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide zum Einsatz.
- [0009] Bei der Behandlung der anionisch eingestellten Dispersionen der hydrophoben Polymeren mit einer wässrigen Lösung eines mehrwertigen Metallsalzes und/oder eines kationischen Tensids werden die ursprünglich anionisch dispergierten Teilchen umgeladen, so daß sie nach der Behandlung vorzugsweise eine kationische Ladung tragen. So haben beispielsweise kationisch modifizierte Dispersionen von teilchenförmigen hydrophoben Polymeren in 0,1 gew.-%iger wässriger Dispersion ein Grenzflächenpotential von -5 bis +50 mV, vorzugsweise von -2 bis +25 mV, insbesondere von 0 bis +15 mV. Das Grenzflächenpotential wird bestimmt durch Messung der elektrophoretischen Beweglichkeit in verdünnter wässriger Dispersion und dem pH-Wert der vorgesehenen Anwendungsflotte.
- [0010] Der pH-Wert der wässrigen Dispersionen der kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren beträgt beispielsweise 1 bis 12 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 2 bis 10, insbesondere im Bereich von 2,5 bis 8. Im Falle der Verwendung von Teilchen aus Polymeren mit einem Gehalt an über 10 Gew.-% anionischen Monomeren liegt der pH-Wert der wässrigen Dispersionen bei 1 bis 7,5, vorzugsweise bei 2 bis 5,5, insbesondere bei 2,5 bis 5.
- [0011] Die erfindungsgemäß zu verwendenden hydrophoben Polymerisate sind in Wasser beim pH-Wert der Anwendung unlöslich. Sie liegen darin in Form von Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm, vorzugsweise 25 nm bis 20 µm, besonders bevorzugt 40 nm bis 2 µm und insbesondere 60 bis 800 nm vor und können aus den wässrigen Dispersionen als Pulver gewonnen werden. Die mittlere Teilchengröße der hydrophoben Polymerisate kann z. B. unter dem Elektronenmikroskop oder mit Hilfe von Lichtstreuexperimenten bestimmt werden.
- [0012] Eine bevorzugte Ausführungsform erfindungsgemäß zu verwendender Teilchen der hydrophoben Polymerisate zeigen ein pH-abhängiges Löslichkeits- und Quellungsverhalten. Bei pH-Werten unterhalb von 6,5, besonders unterhalb von 5,5 und insbesondere unterhalb von 5 sind die Teilchen wasserunlöslich und bewahren ihren partikulären Charakter bei der Dispergierung in konzentrierten sowie in verdünnten wässrigen Medien. Carboxylgruppen enthaltende hydrophobe Polymerteilchen quellen dagegen in Wasser unter neutralen und alkalischen Bedingungen. Dieses Verhalten von

DE 100 27 636 A 1

anionische Gruppen aufweisenden hydrophoben Polymerisaten ist aus der Literatur bekannt, vgl. M. Siddiq et al., die in Colloid. Polym. Sci. 277, 1172–1178 (1999) über das Verhalten von Partikeln aus Methacrylsäure/Ethylacrylat-Copolymeren in wäßrigem Medium berichten.

[0013] Hydrophobe Polymerisate sind beispielsweise erhältlich durch Polymerisation von Monomeren aus der Gruppe der Alkylester von C3- bis C5-monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und einwertigen C1- bis C22-Alkoholen, Hydroxyalkylester von C3- bis C5-monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und zweiwertigen C2- bis C4-Alkoholen, Vinylester von gesättigten C1- bis C18-Carbonsäuren, Ethylen, Propylen, Isobutylene, C4- bis C24- α -Olefine, Butadien, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Tetrafluorethylen, Vinylidenfluorid, Fluorethylen, Chlortrifluorethylen, Hexafluorpropen oder deren Mischungen. Hierbei kann es sich um Homo- oder um Copolymerisate handeln.

[0014] Beispiele für hydrophobe Copolymerisate sind Copolymerisate aus Ethylacrylat und Vinylacetat, Copolymerisate aus Butylacrylat und Styrol, Copolymerisate aus Ethylen und Tetrafluorethylen sowie Copolymerisate aus Butylacrylat und Vinylacetat. Die genannten Copolymeren können die Monomeren in beliebigen Verhältnissen einpolymerisiert enthalten.

[0015] Der anionische Charakter der erwähnten Polymerisate kann beispielsweise dadurch erzielt werden, daß man die den Copolymeren zugrunde liegenden Monomeren in Gegenwart geringer Mengen an anionischen Monomeren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, Vinylsulfonat und/oder Maleinsäure und gegebenenfalls in Gegenwart von Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden copolymerisiert.

[0016] Der anionische Charakter der erwähnten Polymerisate kann aber auch dadurch erzielt werden, daß man die Copolymerisation in Gegenwart von anionischen Schutzkolloiden und/oder anionischen Emulgatoren durchführt.

[0017] Der anionische Charakter der erwähnten Polymerisate kann aber auch dadurch erzielt werden, daß man die fertigen Polymerisate in Gegenwart von anionischen Schutzkolloiden und/oder anionischen Emulgatoren emulgiert bzw. dispergiert.

[0018] Hydrophobe Polymere enthalten beispielsweise

- (a) 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 75 Gew.-% mindestens eines wasserunlöslichen nichtionischen Monomeren,
- (b) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines Carboxylgruppen enthaltenden Monomeren oder deren Salze,
- (c) 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-% eines Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen enthaltenden Monomeren oder deren Salze,
- (d) 0 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen nichtionischen Monomeren und
- (e) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomers

in einpolymerisierter Form.

[0019] Polymere, die mindestens ein anionisches Monomer b) oder c) enthalten, können ohne zusätzliche anionische Emulgatoren oder Schutzkolloide eingesetzt werden. Polymere, die weniger als 0,5% anionischer Monomerer enthalten werden meistens zusammen mit mindestens einem anionischen Emulgator und/oder Schutzkolloid eingesetzt.

[0020] Vorzugsweise eingesetzte Monomere a) sind Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, sec-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Styrol, Ethylen, Propylen, Butylene, Isobuten, Diisobuten und Tetrafluorethylen, besonders bevorzugte Monomere a) sind Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und Vinylacetat.

[0021] Bevorzugt eingesetzte hydrophobe Polymere enthalten weniger als 75 Gew.-% eines nichtionischen wasserlöslichen Monomeren (a) einpolymerisiert, dessen Homopolymere eine Glastemperatur Tg von mehr als 60°C haben.

[0022] Vorzugsweise eingesetzte Monomere b) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Maleinsäurehalbester von C₁-C₈-Alkoholen.

[0023] Monomere der Gruppe (c) sind beispielsweise Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure sowie die Alkali- und Ammoniumsalze dieser Monomere.

[0024] Geeignete Monomere d) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylloxazolidon, Methylpolyglykolacrylate, Methylpolyglykolmethacrylate und Methylpolyglykolacrylamide. Vorzugsweise eingesetzte Monomere d) sind Vinylpyrrolidon, Acrylamid und N-Vinylformamid.

[0025] Geeignete mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere e) sind beispielsweise Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen. Beispiele sind Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Trimethylopropantriacylat und Tripropylenglycoldiacrylat.

[0026] Weitere geeignete mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere e) sind z. B. Allylester ungesättigter Carbonsäuren, Divinylbenzol, Methylenbisacrylamid und Divinylharnstoff.

[0027] Solche Copolymerisate können nach den bekannten Verfahren der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation der Monomeren unter Verwendung von radikalischen Polymerisationsinitiatoren hergestellt werden. Vorzugsweise werden die teilchenförmigen hydrophoben Polymerisate nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation in Wasser erhalten. Die Polymerisate haben beispielsweise Molmassen von 1 000 bis 2 Millionen, vorzugsweise von 5 000 bis 500 000, meistens liegen die Molmassen der Polymerisate in dem Bereich von 10 000 bis 150 000.

[0028] Zur Begrenzung der Molmassen der Polymerisate können übliche Regler bei der Polymerisation zugesetzt werden. Beispiele für typische Regler sind Mercaptoethanol oder Thioglycolsäure.

[0029] Außer den genannten Polymerisationsverfahren kommen auch andere Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäß zu verwendenden Polymerteilchen in Betracht. So kann man z. B. Polymerisate durch Erniedrigung der

DE 100 27 636 A 1

Löslichkeit der Polymerisate in dem Lösemittel ausfallen. Eine solche Methode besteht beispielsweise darin, daß man ein saure Gruppen enthaltendes Copolymerisat in einem geeigneten mit Wasser mischbaren Lösemittel löst und so in einen Überschuß Wasser dosiert, daß der pH-Wert der Vorlage um mindestens 1 niedriger liegt als der Äquivalenz-pH-Wert des Copolymeren. Unter Äquivalenz-pH-Wert ist der pH-Wert zu verstehen, bei dem 50% der sauren Gruppen des

5 Copolymeren neutralisiert sind. Bei diesem Verfahren kann es erforderlich sein, ein Dispergierhilfsmittel, pH-Regulatoren und/oder Salze zuzusetzen, um stabile feinteilige Dispersionen zu erhalten.

[0030] Zur Modifizierung von erfindungsgemäß zu verwendenden feinteiligen hydrophoben Polymerisaten, die anionische Gruppen enthalten, kann man bei der Dispergierung zusätzlich andere Polymere zusetzen, die teilweise oder vollständig damit reagieren oder assoziieren und ausfallen. Solche Polymere sind beispielsweise Polysaccharide, Polyvinyl-

10 alkohole und Polyacrylamide.

[0031] Teilchenförmige, hydrophobe Polymere können auch dadurch hergestellt werden, daß man eine Schmelze der hydrophoben Polymeren kontrolliert emulgiert. Hierzu wird z. B. das Polymer bzw. eine Mischung des Polymeren mit weiteren Zusätzen aufgeschmolzen und unter Einwirkung starker Scherkräfte, z. B. in einem Ultra-Turrax, so in einen Überschuß Wasser dosiert, daß der pH-Wert der Vorlage um mindestens einen Wert niedriger liegt als der Äquivalenz-15 pH-Wert des Polymeren. Dabei kann es gegebenenfalls erforderlich sein, Emulgierhilfsmittel, pH-Regulatoren und/oder Salze zuzusetzen, um stabile feinteilige Dispersionen zu erhalten. Auch bei dieser Variante der Herstellung feinteiliger Polymer-Dispersionen kann man zusätzliche Polymere wie Polysaccharide, Polyvinylalkohole oder Polyacrylamide mitverwenden, insbesondere dann, wenn das hydrophobe Polymerisat anionische Gruppen enthält.

[0032] Eine weitere Methode zur Herstellung feinteiliger hydrophober Polymerisate, die anionische Gruppen enthalten, besteht darin, daß man wäßrige, alkalische Lösungen der Polymeren vorzugsweise unter Einwirkung starker Scherkräfte mit einer Säure versetzt.

[0033] Beispiele für anionische Emulgatoren sind anionische Tenside und Seifen. Als anionische Tenside können Alkyl- und Alkenylsulfate, -sulfonate, -phosphate und -phosphonate, Alkyl- und Alkenyl-benzolsulfonate, Alkylethersulfate und -phosphate, gesättigte und ungesättigte C10-C25-Carbonsäuren und deren Salze verwendet werden.

25 [0034] Zusätzlich können nichtionische und/oder betainische Emulgatoren eingesetzt werden. Eine Beschreibung geeigneter Emulgatoren findet man z. B. in Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

[0035] Beispiele für anionische Schutzkolloide sind wasserlösliche anionische Polymere. Dabei können sehr unterschiedliche Polymertypen eingesetzt werden. Vorzugsweise kommen anionisch substituierte Polysaccharide und/oder 30 wasserlösliche anionische Copolymeren von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäurehalbestern, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Acrylamidopropansulfonsäure mit anderen vinylichen Monomeren zum Einsatz. Geeignete anionisch substituierte Polysaccharide sind z. B. Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke, oxidierte Stärke, oxidierte Cellulose und andere oxidierte Polysaccharide sowie die entsprechenden Derivate der teilabgebauten Polysaccharide.

35 [0036] Geeignete wasserlösliche anionische Copolymeren sind beispielsweise Copolymeren von Acrylsäure mit Vinylacetat, Acrylsäure mit Ethylen, Acrylsäure mit Acrylamid, Acrylamidopropansulfonsäure mit Acrylamid oder Acrylsäure mit Styrol.

[0037] Zusätzlich können andere nichtionische und/oder betainische Schutzkolloide eingesetzt werden. Eine Übersicht über üblicherweise eingesetzte Schutzkolloide findet sich in Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 40 XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 411 bis 420.

[0038] Für die Herstellung von teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren verwendet man vorzugsweise anionische polymere Schutzkolloide, die zu Primärpartikeln mit anionischen Gruppen an der Partikeloberfläche führen.

[0039] Die erfindungsgemäß zu verwendenden kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren sind erhältlich durch Belegung der Oberfläche der anionisch dispergierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden. Eine Belegung der Partikeln mit mehrwertigen Metallionen wird erzielt, indem man beispielsweise zu einer wäßrigen Dispersion anionisch dispergierter hydrophober Polymerer eine wäßrige Lösung mindestens eines wasserlöslichen, mehrwertigen Metallsalzes zugibt oder ein wasserlösliches, mehrwertiges Metallsalz darin löst. Alternativ kann man auch eine wäßrige Lösung mindestens eines wasserlöslichen mehrwertigen Metallsalzes vorlegen und eine wäßrige Dispersion eines anionisch dispergierten hydrophoben Polymers zugeben. Geeignete Metallsalze sind beispielsweise die wasserlöslichen Salze von Ca, Mg, Ba, Al, Zn, Fe, Cr oder deren Mischungen. Auch andere wasserlösliche Schwermetallsalze, die sich beispielsweise von Cu, Ni, Co und Mn ableiten, sind prinzipiell verwendbar, jedoch nicht in allen Anwendungen erwünscht. Beispiele für wasserlösliche Metallsalze sind Calciumchlorid, Calciumacetat, Magnesiumchlorid, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, Bariumchlorid, Zinkchlorid, Zinksulfat, Zinkacetat, Eisen-(II)-sulfat, Eisen-(III)-chlorid, Chrom-(III)-sulfat, Kupfersulfat, Nickelsulfat, Kobaltsulfat und Mangansulfat. Bevorzugt werden die wasserlöslichen Salze von Ca, Al und Zn zur Kationisierung verwendet.

55 [0040] Die Umladung der anionisch dispergierten hydrophoben Polymeren gelingt auch mit kationischen Tensiden. Potentiell geeignet sind hierfür kationischen Tenside von sehr unterschiedlicher Struktur. Eine Übersicht über eine Auswahl geeigneter kationischer Tenside ist in Ullmanns Enzyklopädie der Industriellen Chemie, Sechste Edition, 1999, Electronic Release, Kapitel "Surfactants", Chapter 8, Cationic Surfactants zu finden.

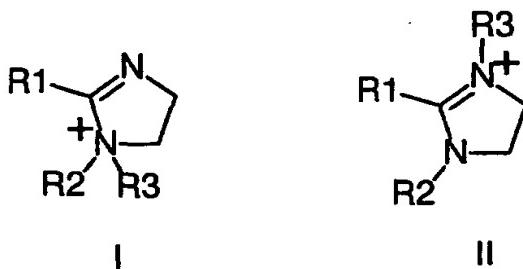
[0041] Besonders geeignete kationische Tenside sind z. B.

C₇- bis C₂₅-Alkylamine,

C₇- bis C₂₅-N,N-Dimethyl-N-(hydroxalkyl)ammonium-salze,

mit Alkylierungsmitteln quaternisierte Mono- und Di-(C₇- bis C₂₅)-alkyldimethylammoniumverbindungen,

65 Esterquats wie z. B. quaternäre veresterte Mono-, Di- oder Trialkanolamine, die mit C₈- bis C₂₂-Carbonsäuren verestert sind, Imidazolinquats wie z. B. 1-Alkyl-imidazoliniumsalze der allgemeinen Formeln I oder II



wobei

R¹ = C₁-C₂₅-Alkyl oder C₂-C₂₅-Alkenyl,
 R² = C₁-C₄-Alkyl oder Hydroxyalkyl und

R³ = C₁-C₄-Alkyl, Hydroxyalkyl oder ein Rest R₁-(C=O)-X-(CH₂)_n mit X = O oder NH und n = 2 oder 3 bedeutet und wobei mindestens ein Rest R¹ = C₇-C₂₂-Alkyl ist.

[0042] Bei vielen gewerblich technischen Anwendungen und Anwendungen im häuslichen Alltag ist die Modifizierung der Eigenschaften von glatten oder strukturierten Oberflächen mit Dispersionen von Bedeutung. Nicht immer ist es möglich, die Modifizierung der Oberflächen durch Tränk-, Sprüh- und Streichprozesse mit konzentrierten Dispersionen durchzuführen. Häufig ist es wünschenswert, die Modifizierung mit Hilfe einer Spülung des zu behandelnden Materials mit einer stark verdünnten, eine aktive Substanz enthaltenden Flotte auszuführen. Dabei ist es häufig wünschenswert, die Modifizierung der Oberfläche von Materialien im Zusammenhang mit einer Wäsche, Reinigung und/oder Pflege bzw. Imprägnierung der Oberfläche zu kombinieren. In der Praxis kommen Oberflächen von unterschiedlichen Materialien in Betracht, z. B. harte makroskopische Oberflächen wie Boden- und Wandbeläge, Glasflächen, Keramikoberflächen, Metallocberflächen, emaillierte Oberflächen, Kunststoffoberflächen, Holzoberflächen, Oberflächen von beschichteten Hölzern oder lackierte Oberflächen, mikroskopische Oberflächen wie poröse Körper (z. B. Schäume, Hölzer, Leder, poröse Baustoffe, poröse Mineralien), Fasergefüge wie Faseroberflächen in Textilien und textile Fliesen, Boden- und Wandbeläge, Boden- und Wandanstrichen oder -beschichtungen, Möbelbezüge und Zellstoffvliese. Bevorzugt behandelte Oberflächen sind Boden- und Wandbeläge aus Kunststoffen oder Keramik, Möbeloberflächen sowie Gegenstände aus Glas und Metall. Von den mikroskopischen Oberflächen bedürfen vorzugsweise Textilien, insbesondere Baumwollgewebe und Baumwollmischgewebe, Teppichböden und Möbelbezüge einer Behandlung.

[0043] Die Modifizierung der Oberflächen kann beispielsweise in einer Hydrophobierung, Soil-Release-Ausrüstung, Schmutz-abweisenden Ausrüstung, einer Verstärkung des Faserverbundes und dem Schutz vor chemischen oder mechanischen Einflüssen bzw. Beschädigungen bestehen.

[0044] Die kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren werden zur Modifizierung von Oberflächen der oben beispielhaft genannten Materialien als Zusatz zu Spül-, Pflege-, Imprägnier-, Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet. Sie können beispielsweise als alleinige aktive Komponente in wässrigen Spül- und Pflegemitteln eingesetzt werden und bewirken je nach Zusammensetzung des Polymeren z. B. eine Erleichterung der Schmutzablösung bei einer nachfolgenden Wäsche, eine geringere Schmutzhaftung beim Gebrauch, eine Verbesserung des Strukturerhalts von Fasern, eine Verbesserung des Form- und Strukturerhalts von Geweben, eine Hydrophobierung der Oberfläche des Waschguts sowie eine Griffverbesserung. Die Konzentration der kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren bei der Anwendung im Spül- oder Pflegebad, in der Waschmittelflotte oder dem Reinigungsbad beträgt beispielsweise 0,0002 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,002 bis 0,05 Gew.-%.

[0045] Die Behandlung von Wäsche, textilen Oberflächen, Leder, Holz und harten Oberflächen erfolgt vorzugsweise mit wässrigen Flotten, die mindestens 0,5 mmol/l an wasserlöslichen Ca, Mg oder Zn-Salzen und/oder mindestens 0,05 mmol an wasserlöslichen Al-Salzen und/oder mindestens 50 ppm mindestens eines Kationentensids enthalten.

[0046] Wäschennachbehandlungs- und Wäschepflegemittel können beispielsweise folgende Zusammensetzung haben:

- (a) 0,1 bis 30 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die mindestens eine Gruppe von anionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, die eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und in Wasser dispergiert sind,
- (b) 0,05 bis 20 Gew.-% einer Säure,
- (c) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines anderen üblichen Inhaltsstoffs wie Parfum, Silikonöl, Lichtschutzmittel, Farbstoff, Komplexbildner, Vergrauungsinhibitor, Soil-Release-Polyester, Farübertragungsinhibitor, nicht-wässriges Lösemittel, Hydrotrop, Verdicker und/oder Alkanolamin und
- (e) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

[0047] Die Wäschennachbehandlungs- und Wäschepflegemittel enthalten vorzugsweise

- (a) 0,5 bis 25 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die 5 bis 45 Gew.-% eines mindestens eine Carbonsäuregruppe enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und die mit einem anionischen Emulgator und/oder einem anionischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert sind,
- (b) 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens einer Säure,
- (c) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationi-

DE 100 27 636 A 1

schen Tensids,

(d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines anderen üblichen Inhaltsstoffs wie Parfum, Silikonöl, Lichtschutzmittel, Farbstoff, Komplexbildner, Vergrauungsinhibitor, Soil-Release-Polyester, Farübertragungsinhibitor, nicht-wäßrige Lösemittel, Hydrotrop, Verdicker und/oder Alkanolamin und

5 (e) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-% enthalten.

[0048] Als Säuren kommen sowohl Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder organische Säuren wie Carbonsäuren oder Sulfonsäuren in Betracht.

[0049] Die kationische Modifizierung der teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren wird vorzugsweise vor dem Einsatz in den wäßrigen Behandlungsmitteln vorgenommen, sie kann jedoch auch bei der Herstellung der wäßrigen Behandlungsmittel bzw. der Anwendung von anionisch emulgierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren mit einer Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm erfolgen, indem man z. B. wäßrige Dispersionen der in Betracht kommenden teilchenförmigen Polymeren mit den anderen Bestandteilen des jeweiligen Behandlungsmittels in Gegenwart von wasserlöslichen Salzen mehrwertiger Metalle und/oder kationischer Tenside mischt.

[0050] In einer besonderen Ausführungsform kann man auch die anionischen Partikeln oder diese Partikeln enthaltende Formulierungen direkt der Spül-, Wasch- oder Reinigungsflotte zusetzen, wenn gewährleistet ist, daß in der Flotte ausreichende Mengen an mehrwertigen Metallionen und/oder Kationentensiden in gelöster Form vorliegen. Beispielsweise ist es möglich die anionischen Partikeln oder diese Partikeln enthaltende Formulierungen in Flotten mit einem Gehalt an wasserlöslichen Salzen von Ca, Mg oder Zn von über 0,5 mmol/l, vorzugsweise über 1 mmol/l, besonders bevorzugt über 2 mmol/l einzusetzen. Beispielsweise ist es möglich die anionischen Partikeln oder diese Partikeln enthaltende Formulierungen in Flotten mit einem Gehalt an wasserlöslichen Salzen von Al von über 0,05 mmol/l, vorzugsweise über 0,1 mmol/l, besonders bevorzugt über 0,2 mmol/l einzusetzen. Kationische Tenside werden beispielsweise in Konzentrationen von 50 bis 100 ppm, vorzugsweise 75 bis 500 ppm und insbesondere von 100 bis 300 ppm in der wäßrigen Flotte eingesetzt.

[0051] Die anionischen Partikeln oder diese Partikeln enthaltende Formulierungen können auch vor, nach oder zugleich mit einer Kationentenside enthaltenden Formulierung zudosiert werden.

[0052] Beispiele für die Zusammensetzung typischer anionischer Dispersionen, die durch Mischen mit wasserlöslichen Salzen mehrwertiger Metalle und/oder kationischen Tensiden sowie anderen Komponenten zu Spül-, Pflege-, Imprägnier-, Wasch- und Reinigungsmitteln verarbeitet werden können, sind die nachstehend beschriebenen Dispersionen I bis III, deren dispergierte Teilchen jeweils bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung als diskrete Partikeln mit dem angegebenen mittleren Teilchendurchmesser zu beobachten sind:

Dispersion I

[0053] 40 gew.-%ige wäßrige Dispersion eines Polymers aus 56 Gew.-% Ethylacrylat, 33 Gew.-% Methacrylsäure und 11 Gew.-% Acrylsäure mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 288 nm. Die Dispersion enthielt 1,25 Gew.-% eines Anionentensids als Emulgator und 20 Gew.-% einer niedermolekularen Stärke als Schutzkolloid. Sie hatte einen pH-Wert von 4.

Dispersion II

[0054] 30 gew.-%ige wäßrige Dispersion eines Polymers aus 66 Gew.-% Ethylacrylat, 4 Gew.-% Methacrylsäure, 26 Gew.-% Acrylsäure und 4 Gew.-% Acrylamid. Der mittlere Durchmesser der dispergierten Teilchen der Dispersion betrug 176 nm. Die Dispersion enthielt 0,8 Gew.-% eines Anionentensids als Emulgator und hatte einen pH-Wert von 4.

Dispersion III

[0055] 30 gew.-%ige wäßrige Dispersion eines Polymers aus 50 Gew.-% Ethylacrylat und 50 Gew.-% Methacrylsäure mit einem mittleren Durchmesser der dispergierten Teilchen von 123 nm. Die Dispersion enthielt 0,8 Gew.-% eines Anionentensids als Emulgator und hatte einen pH-Wert von 4.

[0056] Aus den Dispersionen I bis III können typische erfindungsgemäße Formulierungen mit Soil-Release-Wirkung hergestellt werden, die beispielsweise bei der Haushaltswäsche im Nachspülgang der Waschmaschine in einer Dosierung von 2 bis 5 g/l, vorzugsweise 3 g/l eingesetzt werden:

Formulierung I

50 Gew.-% einer der oben beschriebenen Dispersionen I bis III,

1,5 Gew.-% Ameisensäure,

12 Gew.-% Calciumchlorid,

60 Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

[0057] Die Formulierung kann gegebenenfalls weitere Bestandteile wie übliche Soil-Release-Polymeren für Polyester, Vergrauungsinhibitoren, Parfum, Farbstoffe, Enzyme, Hydrotrop, Lösemittel, nichtionische Tenside, Silikonöl, einen Textilweichmacher und/oder einen Verdicker enthalten.

Formulierung II

50 Gew.-% einer der oben beschriebenen Dispersionen I bis III,

DE 100 27 636 A 1

1,5 Gew.-% Ameisensäure,
12 Gew.-% Calciumchlorid,
10 Gew.-% eines Esterquats (Methylquat des Di-Talgfettsäureesters von Triethanolamin),
Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

[0058] Die Formulierung kann gegebenenfalls weitere Bestandteile wie übliche Soil-Release-Polymer für Polyester, Vergrauungsinhibitoren, Parfum, Farbstoffe, Enzyme, Hydrotrope, Lösemittel, nichtionische Tenside, Silikonöl, weitere Textilweichmacher und/oder einen Verdicker enthalten.

Formulierung III

5

50 Gew.-% einer der oben beschriebenen Dispersionen I bis III,
2 Gew.-% 2 N Schwefelsäure,
1,5 Gew.-% Aluminiumsulfat,
Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

10

[0059] Die Formulierung kann gegebenenfalls weitere Bestandteile wie übliche Soil-Release-Polymer für Polyester, Vergrauungsinhibitoren, Parfum, Farbstoffe, Enzyme, Hydrotrope, Lösemittel, nichtionische Tenside, Silikonöl, einen Textilweichmacher und/oder einen Verdicker enthalten.

15

Formulierung IV

20

50 Gew.-% einer der oben beschriebenen Dispersionen I bis III,
2 Gew.-% 2 N Schwefelsäure,
1,5 Gew.-% Aluminiumsulfat,
5 Gew.-% eines Esterquats (Methylquat des Di-Talgfettsäureesters von Triethanolamin),
Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

25

[0060] Die Formulierung kann gegebenenfalls weitere Bestandteile wie übliche Soil-Release-Polymer für Polyester, Vergrauungsinhibitoren, Parfum, Farbstoffe, Enzyme, Hydrotrope, Lösemittel, nichtionische Tenside, Silikonöl, einen Textilweichmacher und/oder einen Verdicker enthalten.

30

[0061] Als hydrophobierender, schmutzabweisender bzw. faserverstärkender Zusatz zu Spül-, Pflege-, Wasch- und Reinigungsmitteln kommen beispielsweise folgende wäßrige Dispersionen in Betracht, deren dispergierte Teilchen einen mittleren Durchmesser von 10 nm bis 100 µm haben:

35

Anionisches Dispergiermittel enthaltende Copolymerisate aus Butylacrylat und Styrol,
anionisches Dispergiermittel enthaltende Copolymerisate aus Butylacrylat und Vinylacetat,
anionisches Dispergiermittel enthaltende Tetrafluorethylen-Polymer.

[0062] Der anionische Charakter der oben genannten Dispersionen kann gegebenenfalls zusätzlich dadurch eingestellt werden, daß man die Polymeren in Gegenwart von geringen Mengen (bis zu 10 Gew.-%) an anionischen Monomeren wie Acrylsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure oder Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure polymerisiert. Diese Dispersionen werden vorzugsweise zunächst kationisch modifiziert durch Behandlung mit wasserlöslichen Salzen von mehrwertigen Metallen oder mit kationischen Tensiden oder man nimmt die kationische Modifizierung der Dispersionen während der Herstellung der Spül- oder Pflegemittel vor, wie oben unter den Formulierungen I bis IV beschrieben ist. Die so erhältlichen erfundungsgemäß zu verwendenden kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren haben bei der Anwendung im Nachspülgang der Haushaltswaschmaschine eine hydrophobierende, faserverstärkende und schmutzabweisende Wirkung auf die damit behandelten Textilien.

40

[0063] Gegenstand der Erfindung ist außerdem eine flüssige Reinigungs- und Pflegeformulierung, die folgende Zusammensetzung hat:

45

- (a) 0,05 bis 30 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
- (b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oder anionischen Tensids,
- (c) 0,01 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Komplexbildners,
- (e) 0 bis 20 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie pH-Regulatoren, Stellmittel, Verdicker, Lösemittel, Hydrotrope, Polycarbonsäuren, Silikone, Glanzbildner, Parfum und Farbstoffe,
- (f) 0 bis 90 Gew.-% Wasser.

50

[0064] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine flüssige saure Reinigungsformulierung mit folgender Zusammensetzung:

55

- (a) 0,1 bis 30 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die mindestens eine Gruppe von anionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, die eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und in Wasser dispergiert sind,
- (b) 0,05 bis 20 Gew.-% einer Säure,
- (c) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationi-

60

DE 100 27 636 A 1

schen Tensids,

- (e) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Komplexbildners,
- (f) 0 bis 20 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie pH-Regulatoren, Stellmittel, Verdicker, Lösemittel, Hydrotrope, Polycarbonsäuren, Silikone, Glanzbildner, Parfum und/oder Farbstoffe und
- 5 (g) 0 bis 90 Gew.-% Wasser.

[0065] Solche flüssigen sauren Reinigungsformulierungen enthalten vorzugsweise

- 10 (a) 0,5 bis 25 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die 5 bis 45 Gew.-% eines mindestens eine anionische Gruppe, vorzugsweise eine Carbonsäuregruppe enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und die mit einem anionischen Emulgator und/ oder einem anionischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert sind,
- (b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, oder anionischen Tensids,
- (c) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
- 15 (d) 0,1–20 Gew.-% mindestens einer Säure,
- (e) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Komplexbildners,
- (f) 0 bis 20 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie pH-Regulatoren, Stellmittel, Verdicker, Lösemittel, Hydrotrope, Polycarbonsäuren, Silikone, Glanzbildner, Parfum und/oder Farbstoffe und
- 20 (g) 0 bis 90 Gew.-% Wasser.

[0066] Die mit den erfindungsgemäß zu verwendenden kationisch modifizierten Dispersionen von hydrophoben Polymeren behandelten Oberflächen von Geweben, Fasern, Glas, Kunststoffen, Metallen, Holz und Keramik lassen sich nach einer Anschmutzung leichter in einem nachfolgenden wässrigen Wasch- oder Reinigungsprozeß von den Anschmutzungen befreien als die unbehandelten Oberflächen. Mit den erfindungsgemäß zu verwendenden kationisch modifizierten Dispersionen erzielt man insbesondere auf Baumwolle und Cellulosefasern eine weitaus höhere Soil-Release-Wirkung als mit bekannten wasserlöslichen Soil-Release-Polymeren.

[0067] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine feste Waschmittelformulierung, die

- 30 (a) 0,05 bis 20 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
- (b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, kationischen und/oder anionischen Tensids,
- (c) 0 bis 50 Gew.-% eines anorganischen Builders,
- 35 (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders und
- (e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie Stellmittel, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel enthält.

40 [0068] Gegenstand der Erfindung ist außerdem eine flüssige Waschmittelformulierung, die

- (a) 0,05 bis 20 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
- 45 (b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen und/oder anionischen Tensids,
- (c) 0 bis 20 Gew.-% eines anorganischen Builders,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders,
- (e) 0 bis 10 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie Soda, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, nicht-wässrige Lösemittel, Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine und
- 50 (f) 0 bis 90 Gew.-% Wasser enthält.

[0069] Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent.

55 Beispiele

[0070] Für die Beispiele und Vergleichsbeispiele wurde die anionische Dispersion I verwendet.

Anionische Dispersion I

60 [0071] 40 gew.-%ige wässrige Dispersion eines Polymers aus 56 Gew.-% Ethylacrylat, 33 Gew.-% Methacrylsäure und 11 Gew.-% Acrylsäure mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 288 nm. Die Dispersion enthielt 1,25 Gew.-% eines Aniontensids als Emulgator und 20 Gew.-% einer niedermolekularen Stärke als Schutzkolloid. Sie hatte einen pH-Wert von 4.

65 Vergleichsbeispiel 1

[0072] Die anionische Dispersion I wurde mit entionisiertem Wasser von pH 4 auf einen Gehalt von 0,040% gebracht

DE 100 27 636 A 1

und 30 min ein weißes Baumwollgewebe in die magnetisch gerührte Flotte gehängt. Die Extinktion der Flotte wurde mittels eines Vis-Spektrometers bei 520 nm gemessen. Innerhalb von 30 min. beobachtete man keine Änderung der Extinktion. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten nahezu keine Belegung der Baumwollfasern mit Dispersionsteilchen.

5

Beispiel 1

[0073] Die anionische Dispersion I wurde mit entionisiertem Wasser von pH 4 auf einen Gehalt an Partikeln von 10 Gew.-% gebracht. Bei pH 4 wurde innerhalb von 30 Minuten unter Röhren mit einem Magnetrührer zum gleichen Volumen einer 50 mmolaren Lösung von CaCl_2 , pH 4, dosiert. Man erhielt eine über Stunden stabile Dispersion. Diese Dispersion wurde mit 1 mmol Ca^{2+} enthaltenden Wasser von pH 4 auf einen Gehalt von 0,040% verdünnt. In die magnetisch gerührte Flotte hängte man für einen Zeitraum von 30 min ein weißes Baumwollgewebe. Über 30 Minuten wurde die Extinktion der Flotte mittels eines Vis-Spektrometers bei 520 nm gemessen. Man beobachtete eine starke Abnahme der Extinktion.

10

[0074] Die anionische Dispersion I wurde mit 3 mmol Ca^{2+} enthaltendem Wasser von pH 4 auf einen Gehalt von 0,040% gebracht und 30 min ein weißes Baumwollgewebe in die magnetisch gerührte Flotte gehängt. Die Extinktion der Flotte wurde mittels eines Vis-Spektrometers bei 520 nm gemessen. Innerhalb von 30 min beobachtete man eine starke Abnahme der Extinktion.

15

Beispiel 3

20

[0075] Die anionische Dispersion I wurde mit 3 mmol Zn^{2+} enthaltendem Wasser von pH 4 auf einen Gehalt von 0,040% gebracht und 30 min ein weißes Baumwollgewebe in die magnetisch gerührte Flotte gehängt. Die Extinktion der Flotte wurde mittels eines Vis-Spektrometers bei 520 nm gemessen. Innerhalb von 30 min. beobachtete man eine starke Abnahme der Extinktion.

25

Beispiel 4

30

[0076] Die anionische Dispersion I wurde mit 3 mmol Al^{3+} enthaltendem Wasser von pH 4 auf einen Gehalt von 0,040% gebracht und 30 min ein weißes Baumwollgewebe in die magnetisch gerührte Flotte gehängt. Die Extinktion der Flotte wurde mittels eines Vis-Spektrometers bei 520 nm gemessen. Innerhalb von 30 min beobachtete man eine starke Abnahme der Extinktion.

Tabelle 1

35

[0077] Extinktion der Dispersionen gemessen bei 520 nm in einer 1 cm Küvette. Die Werte geben die Extinktion der verdünnten Dispersion vor Eintauchen des Baumwollgewebes und nach 30 Minuten wieder.

Meßzeitpunkt	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
$t = 0 \text{ min}$	1,0	0,99	0,99	1,00	1,04
$t = 30 \text{ min}$	1,0	0,84	0,74	0,75	0,72

40

[0078] Der Vergleich der Beispiele 1 bis 4 mit dem Vergleichsbeispiel 1 zeigt, daß bei Einsatz eines mehrwertigen Metallkations als Retentionshilfsmittel deutlich höhere Anteile der hydrophoben Partikel auf der Oberfläche adsorbiert werden als in Abwesenheit des Retentionshilfsmittels.

45

Beispiele 5 und 6 und Vergleichsbeispiele 2-4

50

[0079] Zur Prüfung der Soil-Release-Eigenschaften von Nachspülformulierungen mit erfahrungsgemäß zu verwendenden Partikeln wurden Waschversuche durchgeführt:

[0080] Baumwollgewebe wurde mit der anionischen Dispersion I vorgewaschen. Im Vergleichsversuch wurde die Dispersion in Abwesenheit von mehrwertigem Metallsalz und Kationentensid eingesetzt. In Beispiel 5 wurde der Dispersion vor der Wäsche Ca-Aacetat zugesetzt. In Beispiel 6 wurde der Dispersion vor der Wäsche Esterquat (Methylquat des Di-Talgfettsäureesters von Triethanolamin) als kationisches Tensid zugesetzt. Die vorgewaschenen Gewebe wurden mit Lippenstiftmasse angeschmutzt und anschließend mit einem Vollwaschmittel (Ariel Futur) gewaschen. Zur Bewertung der Soil-Release-Wirkung wurde die Remission der angeschmutzten Gewebe vor und nach der Wäsche gemessen und daraus in bekannter Weise zusammen mit dem Remissionswert des weißen Baumwollgewebes die Schmutzablösung in %-Soil-Release ermittelt.

55

60

Waschbedingungen

Vorwäsche

65

Waschgerät: Launder-O-meter
Vorwaschtemperatur: 20°C

DE 100 27 636 A 1

Vorwaschzeit: 15 min

Hauptwäsche

- 5 Waschtemperatur: 40°C
Waschdauer: 30 min
Wasserhärte: 3 mmol/l
Ca/Mg-Verhältnis: 3 : 1

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2: Waschergebnisse:

	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
Konzentration an Partikeln aus Dispersion I in der Vorwäsche	0	400 mg/1	0	400 mg/1	400 mg/1
Konzentration an Ca-Acetat in der Vorwäsche	0	0	0	3,0 mmol/1	0
Konzentration an Kationontensid in der Vorwäsche	0	0	400 mg/1	0	400 mg/1
Schmutzablösende Wirkung in nachfolgender Wäsche in % Soil-Release	35 %	32 %	36 %	58 %	49 %

Die Ergebnisse der Waschversuche zeigen, daß weder die anionische Polymerdispersion alleine noch das Kationontensid alleine eine Soil-Release-Wirkung auf die Anschmutzung besitzen. Die erfindungsgemäße Kombination von Ca-Salz oder Kationontensid mit der anionischen Polymerdispersion zeigt dagegen eine deutliche Verbesserung der Schmutzablösung von Baumwolle.

Patentansprüche

1. Verwendung von kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren, deren Oberfläche durch Belegung mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt, als Zusatz zu Spül-, Pflege-, Wasch- und Reinigungsmitteln.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren durch Behandlung von wäßrigen Dispersionen teilchenförmiger, hydrophober Polymerer mit einer Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm mit einer wäßrigen Lösung mehrwertiger Metallsalze, einer wäßrigen Lösung eines kationischen Tensids oder deren Mischungen erhältlich sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen der teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren mit Hilfe eines anionischen Emulgators und/oder anionischen Schutzkolloids stabilisiert sind.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Polymeren mindestens ein anionisches Monomer einpolymerisiert enthalten.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die kationisch modifizierten Dispersionen von teilchenförmigen hydrophoben Polymeren in 0,1 gew.-%iger wäßriger Dispersion ein Grenzflächenpotential von -5 bis +50 mV besitzen.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wäßrigen Dispersionen der kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren 2 bis 12 beträgt.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalze ausgewählt sind aus der Gruppe der wasserlöslichen Salze von Ca, Mg, Al, Zn oder deren Mischungen.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren bei der Anwendung im Spül- oder Pflegebad, in der Waschmittelflotte oder dem Reinigungsbad 0,0002 bis 1,0 Gew.-% beträgt.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren bei der Anwendung im Spül- oder Pflegebad, in der Waschmittelflotte oder dem Reinigungsbad 0,002 bis 0,05 Gew.-% beträgt.
10. Mittel zur Behandlung von Wäsche, textilen Oberflächen, Leder, Holz und harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß es
 - (a) 0,05 bis 40 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
 - (b) 0,01 bis 20 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Ca, Mg, Al, Zn und/oder 0,01 bis 30 Gew.-% mindestens eines kationischen Tensids,
 - (c) 0 bis 80 Gew.-% mindestens eines üblichen Zusatzstoffs wie Säuren oder Basen, anorganische Builder, organische Cobuilder, weitere Tenside, polymere Farübertragungsinhibitoren, polymere Vergrauungsinhibitoren, Soil Release Polymere, Enzyme, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Wachse, Silikonöle, Lichtschutzmittel, Farbstoffe, Lösemittel, Hydrotrop, Verdicker und/oder Alkanolamine und
 - (d) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-% enthält.
11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrigen Flotten mindestens 0,5 mmol/l an wasserlöslichen Ca, Mg, oder Zn-Salzen und/oder mindestens 0,05 mmol an wasserlöslichen Al-Salzen und/oder mindestens 50 ppm mindestens eines Kationentsids enthalten.
12. Wäschennachbehandlungs- und Wäschepflegemittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - (a) 0,1 bis 30 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die mindestens eine Gruppe von anionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, die eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und in Wasser dispergiert sind,
 - (b) 0,05 bis 20 Gew.-% einer Säure,
 - (c) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
 - (d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines anderen üblichen Inhaltsstoffs wie Parfum, Silikonöl, Lichtschutzmittel, Farbstoff, Komplexbildner, Vergrauungsinhibitor, Soil-Release-Polyester, Farübertragungsinhibitor, nichtwässriges Lösemittel, Hydrotrop, Verdicker und/oder Alkanolamin und
 - (e) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-% enthalten.
13. Wäschennachbehandlungs- und Wäschepflegemittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - (a) 0,5 bis 25 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die 5 bis 45 Gew.-% eines mindestens eine Carbonsäuregruppe enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und die mit einem anionischen Emulgator und/oder einem anionischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert sind,
 - (b) 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens einer Säure,
 - (c) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
 - (d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines anderen üblichen Inhaltsstoffs wie Parfum, Silikonöl, Lichtschutzmittel, Farbstoff, Komplexbildner, Vergrauungsinhibitor, Soil-Release-Polyester, Farübertragungsinhibitor, nichtwässriges Lösemittel, Hydrotrop, Verdicker und/oder Alkanolamin und
 - (e) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-% enthalten.
14. Flüssige Reinigungs- und Pflegeformulierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - (a) 0,05 bis 30 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden kationisch modifiziert ist und

DE 100 27 636 A 1

- deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
(b) 0,01 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oder anionischen Tensids,
(c) 0,01 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
(d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Komplexbildners,
(e) 0 bis 20 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie pH-Regulatoren, Stellmittel, Verdicker, Lösemittel, Hydrotrope, Polycarbonsäuren, Silikone, Glanzbildner, Parfum und/oder Farbstoffe und
(f) 0 bis 90 Gew.-% Wasser enthält.
15. Flüssige saure Reinigungsformulierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie
(a) 0,1 bis 30 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die mindestens eine Gruppe von anionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, die eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und in Wasser dispergiert sind,
(b) 0,05 bis 20 Gew.-% einer Säure,
(c) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
(d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Komplexbildners,
(e) 0 bis 20 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie pH-Regulatoren, Stellmittel, Verdicker, Lösemittel, Hydrotrope, Polycarbonsäuren, Silikone, Glanzbildner, Parfum und/oder Farbstoffe und
(g) 0 bis 90 Gew.-% Wasser enthält.
16. Flüssige saure Reinigungsformulierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie
(a) 0,5 bis 25 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die 5–45 Gew.-% eines mindestens eine Carbonsäuregruppe enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und die mit einem anionischen Emulgator und/oder einem anionischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert sind,
(b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, oder anionischen Tensids,
(c) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
(d) 0,1–20 Gew.-% mindestens einer Säure,
(e) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Komplexbildners,
(f) 0 bis 20 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie pH-Regulatoren, Stellmittel, Verdicker, Lösemittel, Hydrotrope, Polycarbonsäuren, Silikone, Glanzbildner, Parfum und/oder Farbstoffe und
(g) 0 bis 90 Gew.-% Wasser enthält.
17. Feste Waschmittelformulierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie
(a) 0,05 bis 20 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
(b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, kationischen und/oder anionischen Tensids,
(c) 0 bis 50 Gew.-% eines anorganischen Builders,
(d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders,
(e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie Stellmittel, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel
enthält.
18. Flüssige Waschmittelformulierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie
(a) 0,05 bis 20 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
(b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, kationischen und/oder anionischen Tensids,
(c) 0 bis 20 Gew.-% eines anorganischen Builders,
(d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders,
(e) 0 bis 10 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie Soda, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, nicht-wässrige Lösemittel, Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine und
(f) 0 bis 90 Gew.-% Wasser
enthält.

- Leerseite -